Выражения (18) и (19) совпадают с аналогичными результатами, полученными при макроскопическом подходе к решению задачи (6). Коэффициент скольжения оказывается равным λ и соответствует общепринятому коэффициенту в теории вязкого течения газа со скольжением. Коэффициент вязкости η определяется из (16).

Таким образом, метод решения с использованием разрывной локально-максвелловской функции распределения позволяет получить решение, описывающее течение одноатомного газа между коаксиальными цилиндрами, в цилиндре и между бесконечными параллельными пластинами. Общее решение для коаксиальных цилиндров переходит в аналогичное решение для течения газа между параллельными пластинками.

Поступило 25 III 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Lees L., Liu C.-I. Kinetic-theory description of conductive heat transfer from a fine wire. Phys. Fluids, 1962, vol. 5, No. 10, 1137—1148.
2. Больцман Л. Лекции по теории газов. Гостехиздат, 1956.
3. Шидловский В. П. Введение в динамику разреженного газа, Изд-во «Наука», 1965.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. Гостехиздат, 1954.
5. Чемпен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Изд. иностр. литер., 1960.
6. Девиен Д. Течение и теплообмен разреженных газов. Изд. иностр. лит., 1962.

ДИФФУЗИОННЫЙ ПОГРАНИЧНЫЙ СЛОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ДВИЖУЩЕЙСЯ КАПЛИ ПРИ НАЛИЧИИ ОБЪЕМНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В. С. КРЫЛОВ *(Москва)*

Теоретическое описание элементарных актов массопередачи в системах жидкость — газ и жидкость — жидкость при наличии объемных химических реакций, в которых участвует передаваемое вещество, обычно основывается на так называемой пенетрационной модели, или модели проницания [1]. В этой модели рассматриваются весьма малые (по сравнению с временем релаксации диффузионного процесса) времена контакта фаз, в течение которых роль конвективного переноса в фазе, лимитирующей скорость процесса, можно не учитывать. При этом предполагается, что в случае турбулентного движения фаз конвективный перенос осуществляется посредством замены участков среды, прилегающих к границе раздела, новыми, не обедненными (или не обогащенными) растворенным веществом участками, поступающими из объема соответствующей фазы вследствие турбулентного движения [2–4]. Частота смены старых участков новыми, или интенсивность обновления поверхности, характеризуется так называемым «периодом обновления» $\Delta\tau$. Этот период фигурирует в вышеупомянутых теориях [2–4] в качестве параметра, не поддающегося, к сожалению, ни теоретическому расчету, ни экспериментальному определению. В случае же ламинарного движения фаз модель проницания вообще не позволяет учесть влияния гидродинамики на скорость массопередачи. Между тем было показано [5], что в случае ламинарного движения капель и пузырьков при больших числах Пекле модель проницания неадекватна физической картине явления и описывает лишь самую начальную стадию процесса массопередачи, не имеющую практического значения. По этой причине нам представляется весьма важным как в теоретическом, так и в практическом отношении обобщение теории диффузионного пограничного слоя, наиболее корректно учитывающей роль конвективного переноса, на случай систем с объемными химическими реакциями.

С этой целью ниже будет решена задача о диффузионном потоке на каплю радиуса R, движущуюся в вязкой среде по закону Адамара — Рыбчинского, при условии, что скорость массопередачи лимитируется сопротивлением внешней фазы и что в объеме внешней фазы диффундирующее вещество участвует в химической реакции первого порядка. Если считать, что в начальный момент времени концентрация вещества всюду во внешней фазе равна нулю, то задача сводится к решению уравнения

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla c = D\Delta c - kc \tag{1}$$

с краевыми условиями

$$c(R,\ \vartheta,\ t) = c_0, \qquad c(\infty,\ \vartheta,\ t) = 0, \qquad c(r,\ \vartheta,\ 0) = 0 \tag{2}$$

Здесь r, ϑ — сферические координаты с началом в центре капли, $\mathbf{v}$ — скорость жидкости в рассматриваемой точке пространства, k — константа скорости химической реакции. Если направить полярную ось в сторону, противоположную направлению движения капли, и предположить, что число Пекле $P = UR / D$ (U — скорость движения капли, D — коэффициент диффузии во внешней среде) велико по сравнению с единицей, то в приближении диффузионного пограничного слоя, т. е. с точностью до членов нулевого порядка по параметру $\varepsilon = [(1+\mu)/P]^{1/2}$ (где μ — отношение динамических вязкостей внутренней и внешней фаз), уравнение (I) примет вид

$$\beta\left(\frac{\partial c}{\partial t} + kc\right) + L(y, \vartheta)c = 0 \tag{3}$$

$$L(y, \vartheta) = y\cos\vartheta\frac{\partial}{\partial y} - \frac{\sin\vartheta}{2}\frac{\partial}{\partial\vartheta} - \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \quad y = \frac{r-R}{\varepsilon R}, \quad \beta = \frac{R(1+\mu)}{U}$$

Как легко показать [6], решение уравнения (3) с граничными условиями (2) может быть представлено в виде:

$$c(y, \vartheta, t) = f(y, \vartheta, t)e^{-kt} + k\int_0^t f(y, \vartheta, \tau)e^{-k\tau}\,d\tau \tag{4}$$

Здесь $f(y, \vartheta, t)$ — оригинал (по Лапласу) функции $F(y, \vartheta, p)$, удовлетворяющей уравнению

$$\beta pF(y, \vartheta, p) + L(y, \vartheta)F(y, \vartheta, p) = 0 \tag{5}$$

с граничными условиями

$$F(0, \vartheta, p) = c_0 / p, \qquad F(\infty, \vartheta, p) = 0 \tag{6}$$

Произведем в уравнении (5) и граничных условиях (6) следующую замену:

$$F(y, \vartheta, p) = (\mathrm{tg}^1/_2\vartheta)^{2\beta p}G(y, \vartheta, p) \tag{7}$$

В результате получим уравнение

$$L(y, \vartheta)G(y, \vartheta, p) = 0 \tag{8}$$

с граничными условиями

$$G(0, \vartheta, p) = c_0p^{-1}(\mathrm{tg}\,^1/_2\vartheta)^{-2\beta p} \qquad G(\infty, \vartheta, p) = 0 \tag{9}$$

Кроме того, поскольку, по физическому смыслу задачи, функция $F(y, \pi, p)$ должна быть ограниченной, имеем еще одно условие:

$$G(y, \pi, p) = 0 \tag{10}$$

Уравнение (8) может быть сведено к уравнению теплопроводности путем замены переменных

$$\psi = y\sin^2\vartheta, \qquad \xi = {}^2/_3(2-\cos\vartheta)(1+\cos\vartheta)^2 \tag{11}$$

В переменных ψ, ξ уравнение (8) принимает вид

$$\frac{\partial G(\psi, \xi, p)}{\partial\xi} = \frac{\partial^2 G(\psi, \xi, p)}{\partial\psi^2} \tag{12}$$

Решение этого уравнения должно удовлетворять, согласно (9) и (10), следующим краевым условиям:

$$G(0, \xi, p) = c_0p^{-1}(\mathrm{tg}^1/_2\vartheta(\xi))^{-2\beta p}, \quad G(\infty, \xi, p) = 0, \quad G(\psi, 0, p) = 0 \tag{13}$$

Здесь $\vartheta(\xi)$ определяется вторым соотношением (11).

Выражение для мгновенного локального диффузионного потока на поверхность капли имеет вид:

$$j(\theta, t) = -D\frac{\partial c}{\partial r}(r = R) = \tag{14}$$

$$= -\frac{D}{R}\left(\frac{P}{1+\mu}\right)^{1/2}\left\{\frac{\partial f}{\partial\psi}(0, \vartheta, t)e^{-kt} + k\int_0^t\frac{\partial f}{\partial\psi}(0, \vartheta, \tau)e^{-k\tau}\,d\tau\right\}\sin^2\vartheta$$

Решая стандартными методами краевую задачу, определяемую уравнениями (13) и (14), находим:

$$\frac{\partial F}{\partial \psi}(0, \vartheta, p) = -c_0\beta\left(\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\right)^{2\beta p}\int\limits_0^{\xi(\vartheta)}\frac{d\zeta}{\sin^4\vartheta(\zeta)\pi\sqrt{(\xi-\zeta)}}\left(\operatorname{tg}\frac{\vartheta(\zeta)}{2}\right)^{-2\beta p} \tag{15}$$

Здесь функция $\xi(\vartheta)$ определяется формулой (11). Явный вид производной $\partial f(0, \vartheta, t)\,/\,\partial\psi$ может быть найден путем применения обратного преобразования Лапласа к правой части (15)

$$\frac{\partial f}{\partial \psi}(0, \vartheta, t) = \frac{ic_0\beta}{2\pi^{3/2}}\int\limits_0^{\xi(\vartheta)}\frac{d\zeta}{\sin^4\vartheta(\zeta)\sqrt{\xi-\zeta}}\int\limits_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty}\left(\operatorname{tg}\frac{\vartheta(\xi)}{2}\operatorname{ctg}\frac{\vartheta(\zeta)}{2}\right)^{2\beta p}e^{pt}\,dp =$$

$$= -\frac{c_0}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^{\xi(\vartheta)}\frac{d\zeta}{\sin^4\vartheta(\zeta)\sqrt{\xi-\zeta}}\,\delta\left\{\frac{t}{\beta} + 2\ln\left(\operatorname{tg}\frac{\vartheta(\xi)}{2}\operatorname{ctg}\frac{\vartheta(\zeta)}{2}\right)\right\} =$$

$$= -c_0(3/2\pi)^{1/2}\{(2-\cos\vartheta)(1+\cos\vartheta)^2 - [2-\eta(\vartheta, t)][1+\eta(\vartheta, t)]^2\}^{-1/2} \tag{16}$$

Здесь $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака,

$$\eta(\vartheta, t) = -\frac{\operatorname{tg}{}^1/_2\,\vartheta - e^{-t/\beta}}{\operatorname{tg}{}^1/_2\,\vartheta + e^{-t/\beta}}$$

Средний поток вещества через единицу поверхности капли, с учетом (14) и (16), равен

$$\langle j\rangle(t) = \frac{1}{2t}\int\limits_0^t\int\limits_0^\pi j(\vartheta, t)\sin\vartheta\,d\vartheta\,dt =$$

$$= \frac{Dc_0}{Ut}\left(\frac{P(1+\mu)}{6\pi}\right)^{1/2}\int\limits_{-1}^{1}\frac{d\eta}{1-\eta^2}\int\limits_{z_1(\eta)}^{z_2(\eta)}\frac{1+kt+\ln\chi(\eta, z)}{\sqrt{z-z_1(\eta)}}\chi(\eta, z)\,dz \tag{17}$$

$$\chi(\eta, z) = \frac{1+\eta}{1-\eta}\left(\operatorname{tg}\frac{\vartheta(z)}{2}\right)^{k\beta}, \qquad z_1(\eta) = (2-\eta)(1+\eta)^2$$

$$z_2(\eta) = \frac{4(1+\eta)^2[(1+\eta)+3(1-\eta)e^{-t/\beta}]}{[(1+\eta)+(1-\eta)e^{-t/\beta}]^3}$$

а зависимость $\vartheta(z)$ определяется соотношением

$$z = (2-\cos\vartheta)(1+\cos\vartheta)^2 \tag{18}$$

Двойной интеграл (17) в общем случае не выражается в конечных комбинациях элементарных функций. При временах t, удовлетворяющих условию $t \ll \beta$, его можно вычислить с любой степенью точности при помощи разложения по степеням параметра $\alpha = t\,/\,\beta$. Так, например, с точностью до членов порядка α^2 получаем:

$$\langle j\rangle(t) = c_0\left(\frac{4D}{\pi t}\right)^{1/2}\left\{1 + \frac{kt}{3}(1-kt) + \frac{\alpha^2}{2}\left[\frac{1+kt}{36} + \frac{k^2\beta^2}{5}(3+kt)\right] + \ldots\right\} \tag{19}$$

Выражение в фигурных скобках представляет собой, как легко видеть, формальное разложение соответствующей части потока в ряд Тейлора по двум переменным: «гидродинамической» $Ut\,/\,(1+\mu)R$ и «кинетической» kt. При $U = 0$, т. е. в случае отсутствия конвективного переноса, из (19) получается известный результат теории проницания [1]

$$\langle j_p\rangle(t) = c_0(4D\,/\,\pi t)^{1/2}(1 + {}^1/_3kt - {}^1/_{30}k^2t^2 + \ldots) \tag{20}$$

Сравнение выражений (19) и (20) показывает, что формулы, даваемые пенетрационной теорией, справедливы только при выполнении условия $kR(1+\mu) \gg U$.

Асимптотически при $t\to\infty$, т. е. в случае стационарного режима, формула (17) принимает вид

$$\langle j\rangle(\infty)=\frac{Dc_0}{R}\left(\frac{2P}{3\pi(1+\mu)}\right)^{1/2}\left\{1+\frac{9}{8}\int\limits_{-1}^{1}(1-\eta^2)\,d\eta\,\times\right.$$

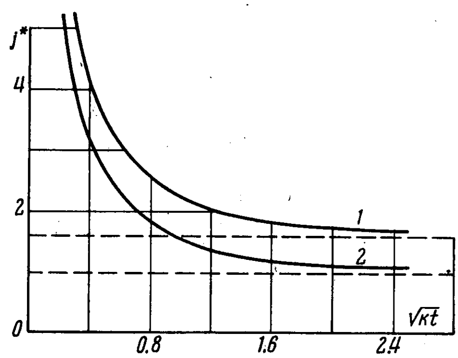
$$\left.\times\int\limits_{-1}^{\eta}\left[1-\left(\frac{(1-\eta)(1+\xi)}{(1+\eta)(1-\zeta)}\right)^{k\beta}\right]\frac{(1-\xi^2)\,d\xi}{[(2-\eta)(1+\eta)^2-(2-\xi)(1+\xi)^2]^{3/2}}\right\}\qquad(21)$$

При выполнении условия $kR(1+\mu)\ll U$ формула (21) может быть представлена в виде разложения по степеням параметра $k\beta$:

$$\langle j\rangle(\infty)=\frac{Dc_0}{R}\left(\frac{2P}{3\pi(1+\mu)}\right)^{1/2}(1+1.68k\beta+\ldots)\qquad(22)$$

В противоположном предельном случае при $kR(1+\mu)\gg U$ формула (21) приводит к известному результату [1]

$$\langle j_p\rangle(\infty)=c_0(kD)^{1/2}\qquad(23)$$



При $kR(1+\mu)=U$ значение стационарного потока оказывается равным

$$\langle j_1\rangle(\infty)=1.62c_0(kD)^{1/2}\qquad(24)$$

Таким образом, формула (23) для стационарного потока, даваемая теорией проницания, совпадает с формулой (21) теории дуффузионного пограничного слоя только в случае весьма больших (по сравнению с $U/(1+\mu)R$) значений k. При $k\approx U/(1+\mu)R$ формула (23) занижает истинное значение потока более чем в 1.6 раза. При меньших значениях отличие между формулами (21) и (23) становится еще большим, поскольку относительная доля вклада, вносимого в поток конвективным переносом, с уменьшением k возрастает. Приводим некоторые значения безразмерного среднего потока $j^*=\langle j\rangle(t)/c_0(kD)^{1/2}$, вычисленные по формуле (17) для ряда значений $(kt)^{1/2}$ при $k\beta=1$

$$\begin{array}{lllllll}(kt)^{1/2}= & 0.6 & 0.8 & 1.0 & 1.2 & 1.6 & 2.0\\ j^*= & 3.2 & 2.6 & 2.3 & 2.0 & 1.8 & 1.7\end{array}\qquad(25)$$

По этим значениям построена кривая *1*, изображенная на фиг. 1. Для сравнения там же приведена кривая *2*, описываемая формулой теории проницания [1]

$$\langle j_p\rangle(t)=c_0(kD)^{1/2}\left\{\left(1+\frac{1}{2kt}\right)\operatorname{erf}(kt)^{1/2}+(\pi kt)^{-1/2}e^{-kt}\right\}\qquad(26)$$

Как следует из проведенного выше анализа, расхождение между кривыми *1* и *2* выражено тем более резко, чем меньше значение параметра $k\beta$.

В заключение автор благодарит В. Г. Левича за весьма полезные дискуссии.

Поступило 8 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Danckwerts P. V., Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction, Trans. Faraday Soc., 1950, vol. 46, No. 4.
2. Danckwerts P. V., Significance of liquid-film coefficients in gas absorption, Industr. Engng. Chem., 1951, vol. 43, No. 6.
3. Кишиневский М. Х., К теории абсорбционных процессов, сопровождающихся реакциями второго порядка, Ж. прикл. химии, 1954, т. 27, № 4.
4. Кишиневский М. Х., О кинетике абсорбции, сопровождающейся реакцией второго порядка, Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, № 1.
5. Левич В. Г., Крылов В. С., Воротилин В. П., К теории нестационарной диффузии из движущейся капли, Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 3.
6. Lightfoot E. N., Unsteady diffusion with first-order reaction, Amer. Inst. Chem. Engrs. J., 1964, vol. 10, No. 2.